

ÜBER DIE EINWIRKUNG
DES
FLÜSSIGEN PHOSGENS

AUF
EINIGE ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL - DISSERTATION

DER
PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

FR. TH. KEMPF,

DR. PHILOS.

LEIPZIG.

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1870.

Das zum Aufbau verschiedener organischer Verbindungen schon mehrfach benutzte Phosgen wurde bei den bis jetzt angestellten Versuchen stets in gasförmigem Zustande angewendet.

Vor wenigen Jahren noch verursachte es grosse Schwierigkeit, das Gas in erheblichen Mengen darzustellen; und erst durch die von Wilm und Wischin (Ann. Chem. Pharm. 147, 150) beschriebene Methode war man im Stande, diesen für die Synthese zahlreicher organischer Verbindungen möglicher Weise anwendungsfähigen Körper rasch und in beliebiger Menge zu erzeugen.

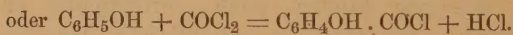
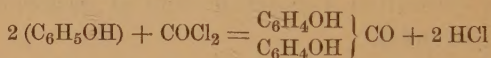
Die vielen erfolglosen Versuche der beiden genannten Chemiker zeigten indess, dass das Phosgen als Gas und bei gewöhnlichem Drucke nicht jene grosse Anziehungskraft auf den Wasserstoff organischer Verbindungen ausübt, als man erwartet hatte.

A. Emmerling und B. Lengyel zeigten unlängst, dass das Chlorkohlenoxyd eine bei $+ 8^{\circ}$ siedende Flüssigkeit ist, und dass es als solche ohne bedeutende Schwierigkeit in grösserer Menge dargestellt werden kann (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 546.). Die Versuchsbedingungen mit Phosgen sind nunmehr erheblich andere geworden, und die Einwirkung desselben auf die Kohlenwasserstoffe und deren Derivate kann vermuthlich zu ganz anderen als den bis jetzt erhaltenen Resultaten führen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Kolbe unternahm ich eine Reihe von Versuchen, welche zu nachfolgenden Resultaten führten. Ich habe zuvörderst eine grössere Menge des liquiden Phosgens bereitet, und will beiläufig bemerken, dass es mir gelang, an einem kalten, sonnigen Januartage (neben 300 Grm. Chlorkohlensäure-Aether) über 500 Grm. von dem reinen Präparate zu erhalten.

Einwirkung des Phosgens auf Phenol.

Chlorkohlensaures Phenol. Durch Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Phenol hoffte ich Oxybenzophenon $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{matrix} \right\} \text{CO}$ zu erhalten, oder das Chlorid einer der drei bekannten Oxybenzoësäuren $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COCl}$, wie nachfolgende Gleichungen interpretiren:



Die resultirenden Umsetzungsproducte bestehen aus zwei Substanzen, von denen die eine kein Chlor und die empirische Zusammensetzung des Oxybenzophenons besitzt, aber ihrem chemischen Verhalten nach einer andern Körperklasse angehört, die andere ist eine farblose chlorhaltige Flüssigkeit von stechendem Geruche.

3 Th. krystallisirtes Phenol wurden mit 2 Th. flüssigem Phosgen in Röhren eingeschmolzen und auf 140—150° erhitzt. Nach vollendeter Einwirkung wurde der röthlich gefärbte Röhreninhalt von dem ausser Reaction gebliebenen Chlorkohlenoxyd durch gelindes Erwärmen befreit; er besass jetzt einen stechenden, an Chlorkohlensäure-Aether erinnernden Geruch, und hinterliess beim Verdunsten auf einem Uhrglase einen krystallinischen Körper, welcher aus Alkohol leicht in schönen Nadeln krystallisirte. Anfangs glaubte ich, dass der stechende Geruch von zurückgebliebenem Phosgen herrühre, und behandelte deshalb den Röhreninhalt mit verdünnter Natronlauge, um zugleich das unzersetzte Phenol zu entfernen; ich erhielt so eine sich flockig

ausscheidende, in verdünnter Natronlauge unlösliche Substanz. Der scharfe Geruch wurde durch diese Operation weggenommen.

Ich unterwarf nun den Inhalt mehrerer Röhren der Destillation, und erhielt hierbei neben einer reichlichen Menge eines krystallinischen Rückstandes ein chlorhaltiges stechend riechendes Destillat. Dieses wurde mit Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt.

Während der Destillation trat partielle Zersetzung ein, wobei sich Salzsäure aus der Verbindung ausschied. Dieselbe Zerstörung erleidet das scharf riechende flüssige Product durch verdünnte Natronlauge, sowie bei längerer Einwirkung von kaltem, schneller von heissem Wasser; nach diesen Zersetzungen liess sich deutlich der Geruch von Phenol wahrnehmen.

In Folge dieser beim Rectificiren unvermeidlichen Zersetzung war es mir nicht möglich, eine mit der Formel des chlorkohlensauren Phenyläthers $C_6H_5O.COCl$ übereinstimmende Analyse zu erhalten; die Chlorbestimmung gab einen geringeren Gehalt an Chlor.

Nichtsdestoweniger glaube ich mit Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die scharf riechende Flüssigkeit eine reichliche Menge obiger Verbindung enthält, da Ammoniak unter Elimination des Chlors die Bildung von carbaminsaurem Phenyläther veranlasst.

Obiges Destillat wurde mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und in die ätherische Lösung desselben trockenes Ammoniak eingeleitet. Es schied sich eine ansehnliche Menge Salmiak ab, während der filtrirte Aether beim Verdunsten eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung hinterliess, deren Analyse die Zusammensetzung des carbaminsauren

Phenyläthers $CO \begin{cases} H_2N \\ OC_6H_5 \end{cases}$ entspricht:

0,1476 Grm. Substanz gaben 0,3335 Grm. CO_2 , entsprechend 0,09095 Grm. C (61,62 p.C. C) und 0,0722 Grm. $H_2O = 0,008022$ Grm. H = 5,43 p.C. H.

		Ber.	Gef.
C	84	61,31	61,62
H	7	5,11	5,43
N	14	10,22	10,40
O	32	23,36	
	137	100,00	

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt.

0,2182 Grm. der Substanz gaben 20 Cc. N bei 17,5° und 747 Mm. B., diese entsprechen: 18,1 Cc. N bei 0° und normalem Barometerstande = 0,022697 Grm. N = 14,40 p.C.

Das carbaminsaure Phenyl oxyd schmilzt bei 141°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst die Verbindung reichlich, und lässt sie beim Erkalten in schönen grossen Blättchen krystallisiren.

Beim Eindampfen mit concentrirter Natronlauge giebt sie Ammoniak ab, und erzeugt kohlensaures Natron und Natriumphenylat.

Mit gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf 140° erhitzt giebt sie Phenol und Harnstoff.

Kohlensaures Phenyl oxyd: $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{matrix} \right\} \text{CO}$. Das nach der Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Phenol erhaltene Destillat ist, wie eben näher ausgeführt, chlorkohlensaures Phenyl oxyd, während in der Retorte ein fester Rückstand hinterbleibt. Ebenso bleibt bei der Behandlung des Rohproductes mit verdünnter Natronlauge ein fester in Wasser unlöslicher Körper zurück.

Diese feste Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in schönen seidenartig glänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, und ihr chemisches Verhalten nöthigt zu der Annahme, dass sie nicht Oxybenzophenon, sondern der neutrale kohlensaure Aether des Phenyls ist: $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \{ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \{ \text{O} \end{matrix} \right\} \text{CO}$.

0,3535 Grm. Substanz gaben 0,9467 Grm. CO_2 , welche entsprechen 0,25819 Grm. C = 73,03 p.C. C. 0,1560 Grm. H_2O = 0,01733 Grm. H = 4,9 p.C. H.

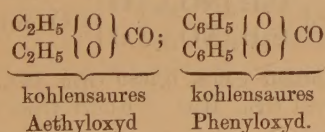
		Ber.	Gef.
13 C	156	72,89	73,03
10 H	10	4,67	4,90
3 O	48	22,44	
	214	100,00	

Das kohlensaure Phenyl oxyd ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Es schmilzt bei 78°, verbreitet beim Erhitzen einen an Citronenöl erinnernden, angenehm aromatischen Geruch und sublimirt in langen Nadeln.

Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge entsteht kohlensaures Natron und Phenyl oxydnatron. Dieselbe Zersetzung wird leichter durch alkoholische Kalilösung bewirkt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst bei starker Erwärmung ein und entbindet daraus Kohlensäure.

Die neutralen Eigenschaften der Verbindung beweisen, dass darin kein durch Metalle ersetzbarer Hydroxylwasserstoff enthalten ist, und dass somit der beschriebene Körper nicht die Constitution des noch unbekannten Oxybenzophenon besitzt, von welchem sich erwarten lässt, dass es ähnlich, wie das Oxy sulfobenzid die Eigenschaft hat, sich in Alkalien zu lösen, und dass es beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge keine Zersetzung erfährt.

Das chemische Verhalten der vorliegenden Verbindung ist dem des kohlensauren Aethyl oxyds analog; sie ist als kohlensaures Phenyl oxyd anzusprechen:



Kohlensaures Dinitrophenyl: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \{ \text{O} \} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \{ \text{O} \} \end{array} \text{CO}.$

Das kohlensaure Phenyl oxyd suchte ich zu nitriren, und erwartete ein Mono- oder Dinitrophenol zu erhalten unter Abspaltung von Kohlensäure.

Da concentrirte Salpetersäure auch beim Erwärmen nur schwierig auf die Verbindung einwirkt, so wurde ein

Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu gleichen Volumen angewendet. Um einer heftigen Einwirkung vorzubeugen, wird am zweckmässigsten das Gemenge der beiden Säuren mit einer dünnen Lage concentrirter Salpetersäure überschichtet, und der gepulverte Kohlensäurephenyläther allmählich zugesetzt.

Durch die eintretende Temperatur-Erhöhung schmilzt die Substanz alsbald, und bleibt zu Anfang als ölige, braun gefärbte Flüssigkeit auf der Oberfläche des Säuregemisches. Nach mehrtägigem ruhigen Stehen hatte sich schliesslich eine homogene rothe Flüssigkeit gebildet.

Während der Nitrirung war keine Gasentwicklung zu bemerken; ich verwandte zu einer Operation 12 Grm. kohlensauren Phenyläther.

Das roth gefärbte Säuregemisch wurde nach vollendeter Einwirkung mit viel Wasser vermischt. Es setzte eine reichliche Menge schwach hellgelb gefärbter Flocken ab, die so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurden, als das ablaufende Waschwasser noch sauer reagirte.

Die so erhaltene und getrocknete Substanz wurde aus Benzol, worin sie sich sehr leicht löst, umkrystallisirt. Sie setzt sich daraus beim allmählichen Verdunsten nur schwierig in warzenförmigen hellgelben Krystallen ab.

Die Krystalle wurden analysirt, und die erhaltenen Daten stimmen mit der empirischen Formel $C_{13}H_6N_4O_{11}$ überein; eine Zusammensetzung, welche dem kohlensauren Dinitrophenyloxyd
$$\begin{array}{c} C_6H_3(NO_2)_2 \{ O \\ C_6H_3(NO_2)_2 \{ O \end{array} \} CO$$
 entspricht.

0,5266 Grm. Substanz gaben 0,7689 Grm. $CO_2 = 0,2097$ Grm. C (39,82 p.C.) und 0,0784 Grm. $H_2O = 0,0871$ Grm. H = 1,65 p.C.

0,3381 Grm. Substanz gaben 40 Cc. N bei 9° und 755 Mm. B., diese entsprechen: 38 Cc. N bei 0° und 760 Mm. B. = 0,04767 Grm. = 14,09 p.C. N.

		Ber.	Gef.
13 C	156	39,59	39,82
6 H	6	1,52	1,65
4 N	56	14,21	14,09
11 O	176	44,68	
	394	100,00.	

Das kohlen saure Dinitrophenyloxyd schmilzt bei 125,5°; an der Luft erhitzt, verbreitet es stechend riechende Dämpfe unter Zersetzung und mit Hinterlassung von Kohle. Bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein.

In Wasser ist die Verbindung selbst beim Kochen fast unlöslich, färbt dieses jedoch gelblich und zersetzt sich damit bei anhaltendem Sieden nach und nach unter Ausgabe von Kohlensäure und Bildung von Dinitrophenol.

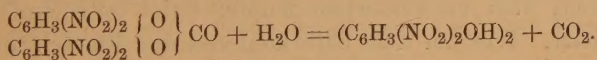
Erst durch diese Zersetzung nimmt die wässerige Lösung stark saure Reaction an.

In absolutem Aether ist das kohlen saure Dinitrophenyloxyd fast unlöslich. Weingeist und Wasser enthaltender Aether nehmen gelbe Färbung an, ohne erhebliche Mengen der Substanz zu lösen. Wasserhaltiger Weingeist löst dieselbe bei anhaltendem Kochen unter Zersetzung.

Um die Zersetzung der Verbindung mit Wasser und Alkohol (absolutem) näher zu untersuchen, erhitzte ich sie in zugeschmolzenen Röhren einerseits mit Wasser, andererseits mit absolutem Alkohol auf 120—130°.

Die Röhre mit dem wässerigen Inhalt zeigte beim Oeffnen starken Druck; das entweichende Gas trübte Barytwasser, war also Kohlensäure. Der gelb gefärbte Röhreninhalt enthielt neben einer Menge kleiner Krystalle eine amorph erstarrte Masse. Die Lösung in der Röhre reagirte stark sauer. Die Krystalle und die amorphe Masse wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunct liegt bei 114°. Krystallform, Schmelzpunct und Reactionen liessen diese Verbindung als Dinitrophenol erkennen.

Die Zersetzung mit Wasser ist demnach durch folgende Gleichung interpretirt:



Die Röhre mit dem kohlen sauren Dinitrophenyläther und dem absoluten Alkohol zeigte beim Oeffnen keinen Druck; beim Verdunsten hinterliess die Lösung eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunct schon bei 85° lag, und die sich auch durch andere Reactionen weder als Dinitrophenol noch als dessen Kohlensäure-Verbindung zu erkennen gab. Wegen

Mangel an Substanz war es mir jedoch nicht möglich, die Umsetzung, welche das kohlensaure Dinitrophenyloxyd mit Alkohol erfahren hatte, weiter zu verfolgen.

Eine Zersetzung, welche das nitrirte kohlensaure Phenyl-oxyd bei der Behandlung mit Barytwasser erfährt, will ich nicht unterlassen mitzutheilen, insofern diese auf das Deutlichste beweist, dass durch den oben beschriebenen verlangsamten Nitrirungsprocess das kohlensaure Phenol eine einfache Substitution des Wasserstoffs durch die Gruppe NO_2 erfahren hat, ohne dabei Kohlensäure zu verlieren.

Concentrirtes Barytwasser wurde mit kohlensaurem Dinitrophenyläther in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten war der gelb gefärbte Röhreninhalt mit prächtigen seideartig glänzenden, hellgelben Nadeln von dinitrophenylsaurem Baryt angefüllt. Auf dem Boden der Röhre fand sich ein reichlicher Absatz von kohlensaurem Baryt, welcher sich durch Aufbrausen mit Säuren als solcher zu erkennen gab. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhielt ich aus der Baryt-Verbindung das Dinitrophenol in hellgelben Blättchen.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Kresol.

Das dem Phenol homologe Kresol wurde in derselben Weise mit flüssigem Phosgen auf $140\text{--}150^\circ$ erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte nach Entfernung des unverändert gebliebenen Chlorkohlenoxydes ebenfalls einen stechenden, dem chlorkohlensauren Phenyläther ähnlichen Geruch. Bei der Destillation erhielt ich ein chlorhaltiges, scharf riechendes Destillat; dieses wurde zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt. Wie bei dem chlorkohlensauren Phenyläther, so trat auch hier während des Rectificirens Zersetzung ein, die Flüssigkeit stiess Salzsäure aus, und zeigte überhaupt ein jenem Aether sehr ähnliches Verhalten. Wenn dieselbe, wie zu schliessen ist, aus chlorkohlensaurem Kresyloxyd bestand, so musste die Behandlung mit Ammoniak genügenden Aufschluss verschaffen.

Die stark salzsaure Flüssigkeit wurde wieder mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet, in absolutem Aether gelöst, und mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Dabei schied sich eine grosse Menge Salmiak aus, und der filtrirte Aether setzte beim Verdunsten schöne Krystalle ab, die, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in prächtigen grossen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wurden. — Die Analyse dieser Krystalle ergab die Zusammensetzung $C_7H_9NO_2$, welche mit der rationellen Formel des carbaminsauren Kresyloxyds $CO \begin{cases} H_2N \\ O, C_7H_7 \end{cases}$ übereinstimmt.

0,1919 Grm. Substanz gaben 0,4484 Grm. $CO_2 = 0,1225$ Grm. C = 63,83 p.C., und 0,1100 Grm. $H_2O = 0,01222$ Grm. H = 6,3 p.C.

		Ber.	Gef.
8 C	96	63,57	63,83
9 H	9	5,98	6,30
1 N	14	9,27	
2 O	32	21,28	
	151	100,00.	

Der Stickstoff wurde nicht bestimmt, da die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, sowie die Reactionen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung übrig liessen.

Das carbaminsaure Kresyloxyd schmilzt bei 125° . Die Krystalle fühlen sich fettig an, lösen sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Mit concentrirter Natronlage gekocht, zersetzt sich die Verbindung, giebt dabei Ammoniak aus, und erzeugt kohlensaures Natron und Kresolnatrium.

Die kohlensaure Verbindung des Kresyläthers habe ich nicht erhalten können. Chlorkohlensaures Kresyloxyd längere Zeit mit einem Ueberschuss von Kresol erhitzt, setzte sich mit diesem nicht zu kohlensaurem Kresyläther um, wie man hätte erwarten sollen.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Thymol.

Das Thymol erleidet von flüssigem Phosgen, selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 140—150°, nur schwierig eine Umsetzung.

Erst nach mehrtägigem Erhitzen der beiden Substanzen erhielt ich durch Destillation des dunkel gefärbten Röhreninhaltes wieder eine stechend riechende Flüssigkeit, die beim Rectificiren wie das chlorkohlensaure Phenyl- und Kresyloxyd zu sehr der Zersetzung unterworfen war, um durch analytische Belege mich über deren Natur zu orientiren.

Die getrocknete Flüssigkeit wurde in absolutem Aether gelöst und mit Ammoniak behandelt. Der vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirte Aether setzte beim Verdunsten Krystallblättchen ab, welche sich von dem gleichzeitig noch vorhandenen Thymol schlecht trennen liessen, da sie in Wasser nicht besonders leicht löslich sind.

Obgleich ich nicht im Stande bin, über diese Verbindung analytische Belege zu geben, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass das Phosgen auf Thymol (wenn auch bedeutend schwieriger) in derselben Weise einwirkt wie auf Phenol und Kresol.

Es war mir ebenfalls nicht möglich, eine kohlensaure Verbindung davon zu erhalten.

Flüssiges Phosgen wirkt also in höherer Temperatur auf die drei homologen Körper: Phenol, Kresol, Thymol ätherificirend ein, und zwar bilden sich bei allen dreien in erster Linie die Chlorkohlensäure-Aether.

Das Endproduct beim Phenol ist das kohlensaure Phenyl oxyd; die Einwirkung auf Kresol und Thymol bleibt bei den Zwischenproducten, den Chlorkohlensäure-Aethern stehen und zwar auch dann, wenn diese beiden Körper im Ueberschuss angewendet werden.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Benzoylwasserstoff.

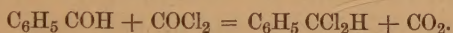
Flüssiges Phosgen könnte unter geeigneten Umständen auf die Aldehyde im Sinne folgender Gleichung einwirken:



Die neuesten Arbeiten Kekulé's (Ber. Berl. chem. Ges. 3, 129 ff.) über die Einwirkung des Phosgen auf den gewöhnlichen Aldehyd zeigen einen chemischen Vorgang eigner Art; Umsetzungen, die mit den oben angedeuteten nichts gemein haben.

Ich habe den Versuch mit Bittermandelöl angestellt, und bin zu Resultaten gelangt, die in keinen Beziehungen zu denen stehen, welche Kekulé bei dem gewöhnlichen Aldehyd erhalten hat.

Der Process verläuft indess auch nicht in dem Sinne der obigen Gleichung, sondern in demjenigen der nachfolgenden:



Reines blausäurefreies Bittermandelöl, im Kohlensäurestrom rectificirt, wurde mit liquidem Phosgen auf 120—130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, und das in Baryt-Wasser geleitete Gas gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Der Röhreninhalt besass neben den angenehmen Geruch des Bittermandelöls einen beim Erwärmen reizenden Geruch. Da beim Oeffnen der Röhre keine Salzsäure-Dämpfe zu bemerken waren, so schien die Bildung von Chlorobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2\text{H}$ angezeigt.

Um den unverändert gebliebenen Benzoealdehyd zu entfernen, wurde der Röhreninhalt mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron geschüttelt, und die weiche krystallinische Masse in Wasser gelöst.

Es hinterblieb ein schweres Oel, dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt. Der weitaus grösste Theil der Flüssigkeit ging zwischen 204—208° über, und wurde analysirt.

0,2170 Grm. Substanz gaben 0,4195 Grm. CO_2 = 0,1144 Grm. C = 52,72 p.C. C und 0,0792 Grm. H_2O = 0,0088 Grm. H = 4,06 p.C.

0,4060 Grm. Substanz gaben 0,7202 Grm. AgCl = 0,1781 Grm. Cl = 43,86 p.C. Cl.

Chlorobenzol würde enthalten:

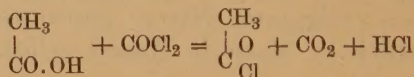
		ber.	gef.
7 C	84	52,17	52,72
6 H	6	3,73	4,06
2 Cl	71	44,10	43,86
	161	100,00	

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Chlor-Gehalt lässt sich dadurch erklären, dass noch geringe Mengen des Bittermandelöls zugegen waren, die selbst durch das Waschen mit saurem schwefligsauren Natron nicht ganz entfernt werden konnten.

Mit dem doppelten Volum conc. Schwefelsäure auf 50° erwärmt, löste sich die Verbindung in der Säure unter Ausgabe von Salzsäure-Dämpfen, und beim Vermischen mit Wasser setzte sich ein Oel ab, welches sich durch Geruch und Reaction als Benzaldehyd zu erkennen gab. Mit nicht zu concentrirter Salpetersäure erwärmt, zeigte sich beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls Bittermandelöl. Der Siedepunkt, die Analyse und das chemische Verhalten lassen über die Bildung von Chlorobenzol aus Bittermandelöl und Phosgen keinen Zweifel.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Essigsäure.

Phosgen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Essigsäurehydrat; in der Hitze (110—120°) erfolgt unter Salzsäure-Abgabe die Bildung von Chloracetyl, wie folgende Gleichung verdeutlicht:



Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen und ging zum grössten Theile zwischen 50—60° über. Dieses chlorhaltige Destillat sinkt in Wasser unter und zersetzt sich mit demselben schnell unter Wärmeentwicklung und Ausgabe von Salzsäure. — Mit Alkohol erzeugte die Flüssigkeit sofort unter Erwärmung Essigäther.

Eine Analyse schien diesen beweisenden Reactionen gegenüber nicht nothwendig.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Aceton.

Dieser Körper wurde selbst bei längerem Erhitzen mit liquidem Phosgen kaum angegriffen.

Reines Aceton, mehrere Tage mit Phosgen auf 110—120° erhitzt, gab ein braun gefärbtes Product; dasselbe wurde zur Entfernung des unveränderten Phosgens mit aufsteigendem Kühler erwärmt, dann destillirt.

Fast die ganze Masse ging zwischen 56—62° über, dann stieg das Thermometer schnell auf 120°, und es destillirte bis 135° eine geringe Menge einer chlorhaltigen Substanz ab, während in der Retorte ein theerartiger Rückstand verblieb.

Nach einer Angabe von Wroblewsky (Zeitschr. Chem. [2] 4, 565) wirkt gasförmiges Phosgen auf Aceton unter Bildung von Dichloraceton ($C_3H_4Cl_2O$) ein. Der Siedepunct dieses letztern liegt bei 120° und es ist somit wahrscheinlich, dass die geringe Menge der höher siedenden Flüssigkeit, welche ich erhalten habe, ebenfalls aus Dichloraceton bestanden hat.

Das Chlorid der Kohlensäure wirkt also auf Essigsäure und Benzoëaldehyd ganz ebenso wie Phosphorchlorid.

Ich habe endlich auch noch Epichlorhydrin, Milchsäure, Schwefelkohlenstoff und die Mononitrophenole der Einwirkung des flüssigen Phosgens in der Hitze ausgesetzt, indess ohne befriedigende Resultate.

Schliessend fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Kolbe meinen tiefgefühlten Dank für die Freundlichkeit und das Wohlwollen auszusprechen, womit mir derselbe rathend und belehrend zur Seite gestanden hat.

~~~~~

